

Aqueous dispersions of reactive sizes, their preparation and their use

5 Abstract

Aqueous dispersions of reactive sizes containing from 0.1 to 10% by weight of water-soluble or water-dispersible polymeric protective colloids, which are obtainable by reacting

10 amino-containing polymers selected from the group consisting of

- polymers containing vinylamine units
- polyamidoamines

15

- ethyleneimine-grafted polyamidoamines
- with diketenes in a weight ratio of polymer to diketene of from 10,000 : 1 to 1 : 3,

20

are prepared by homogenizing the reactive sizes in an aqueous dispersion of at least one of the abovementioned protective colloids at from 20 to 90°C with the action of shear forces, and the aqueous dispersions of reactive sizes obtainable in this 25 manner are used as engine sizes in the production of paper, board and cardboard and for imparting water repellency to cellulosic fibers.

30

35

40

45

Aqueous dispersions of reactive sizes, their preparation and their use

5 Description

The present invention relates to aqueous dispersions of reactive sizes containing from 0.1 to 10% by weight of water-soluble or water-dispersible polymeric protective colloids, processes for 10 their preparation by dispersing reactive sizes in an aqueous mixture of protective colloids and use of the aqueous dispersions of reactive sizes as engine sizes in the production of paper, board and cardboard and for imparting water repellency to cellulosic fibers.

15

Reactive sizes are, for example, alkyldiketenes or alkenylsuccinic anhydrides. The reactive sizes are usually used in the form of aqueous dispersions stabilized with the aid of protective colloids, as engine sizes in the production of paper, 20 board and cardboard. Various substances have been used for stabilizing aqueous dispersions of fatty alkyl diketenes. For example, US-A-2 901 371 and US-A-3 311 532 disclose the use of higher fatty acids, their anhydrides, amides, aldehydes or acid chlorides as stabilizers. Fatty alkyldiketenes are usually 25 processed with the aid of cationic starch as protective colloid under the action of shearing forces to give ready-to-use size dispersions.

According to DE-A-3 316 179, from 4 to 12% strength aqueous 30 alkyldiketene dispersions are obtained if alkyldiketenes are dispersed in water in the presence of cationic starch and a cationic protective colloid, the protective colloid being a water-soluble condensate which is obtainable by grafting polyamidoamines with ethyleneimine and crosslinking the 35 ethyleneimine-grafted polyamidoamines with at least bifunctional crosslinking agents. In order to increase the stability of the aqueous dispersion, water-soluble dicyandiamide/formaldehyde condensates must be added. According to the data in the Examples, the alkyldiketene concentration in the aqueous dispersions is 6% 40 by weight.

WO-A-96/26318 discloses aqueous alkyldiketene dispersions which contain a C₁₄-C₂₂-alkyldiketene and 1 to 10% by weight of a polymeric protective colloid. The protective colloids used may 45 include condensates which are obtainable by partial amidation of polyethyleneimines with monocarboxylic acids. However, the protective colloids may also consist of reaction products which

are obtainable by reacting partially amidated polyalkylenepolyamines with at least bifunctional crosslinking agents. As is evident from this publication, stable alkylidiketene dispersions can be prepared with such protective colloids alone, 5 without having to use cationic starch.

The use of aqueous dispersions of alkenylsuccinic anhydrides is known, cf. EP-A-0 609 879, EP-A-0 593 075 or US-A-3,102,064.

10 It is an object of the present invention to provide aqueous dispersions of reactive sizes, which dispersions are improved compared with the prior art, the reactive sizes also being effective in different stock models.

15 We have found that this object is achieved, according to the invention, by aqueous dispersions of reactive sizes containing from 0.1 to 10% by weight of water-soluble or water-dispersible polymeric protective colloids, if they contain, as protective colloids, reaction products which are obtainable by reacting

20 amino-containing polymers selected from the group consisting of the

- polymers containing vinylamine units

25 - polyamidoamines

- ethyleneimine-grafted polyamidoamines

with diketenes in a weight ratio of polymer to diketene of from 30 10,000 : 1 to 1 : 3.

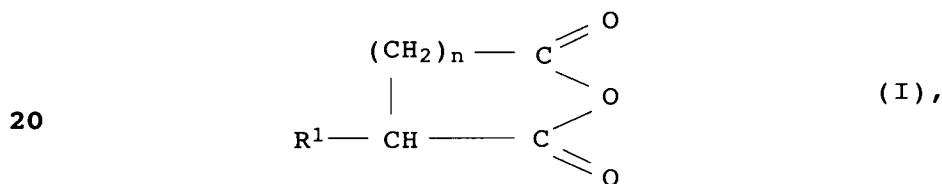
Particularly preferred protective colloids are reaction products which are obtainable by reacting the stated amino-containing polymers with diketenes in a weight ratio of from 500 : 1 to 35 1 : 1.

The present invention also relates to a process for the preparation of the stated aqueous dispersions of reactive sizes, wherein the reactive sizes in the form of a melt are homogenized 40 in an aqueous mixture of at least one of the abovementioned protective colloids at from 20 to 90°C under the action of shear forces.

45 The resulting aqueous dispersions of reactive sizes are used as engine sizes in the production of paper, board and cardboard and for imparting water repellancy to cellulosic fibers.

Preferably used reactive sizes are alkyldiketenes, C₁₄-C₂₂-alkyldiketenes or mixtures thereof being particularly preferred. Examples of such compounds are tetradecyldiketene, hexadecyldiketene, octadecyldiketene, eicosyldiketene, 5 docosyldiketene, palmityldiketene, stearyldiketene and behenyldiketene. The alkyl groups of the diketene may also have different meanings. Examples of these are stearylpalmityldiketene, behenylstearyldiketene, behenyloleyldiketene or palmitylbehenyldiketene. Preferably used 10 sizes are stearyldiketene, lauryldiketene, palmityldiketene, oleyldiketene, behenyldiketene or mixtures thereof. The concentration of the diketenes in the aqueous dispersions is, for example, from 6 to 40, preferably from 10 to 25, % by weight.

15 Further reactive sizes are cyclic dicarboxylic anhydrides of the formula



where

25

R^1 is C_5 - C_{22} -alkyl or C_5 - C_{22} -alkenyl and

n is 1 or 2.

30 Such sizes are known, cf. EP-A-0 593 075, EP-A-0 609 879 or US-A-3,102,064.

Preferably, alkenylsuccinic anhydrides whose alkenyl group is of 5 to 22 carbon atoms are used from this group of reactive sizes.

35 Examples are reaction products of C₁₆-C₂₀- α -olefins with maleic anhydride. The α -olefins may be linear or branched.

Protective colloids are required in order to prepare stable aqueous dispersions of reactive sizes. According to the present 40 invention, these protective colloids are prepared by reacting amino-containing polymers from the group consisting of the polymers containing vinylamine units, the polyamidoamines and the ethyleneimine-grafted polyamidoamines with diketenes in a weight ratio of polymer to diketene of from 10,000 : 1 to 1 : 3.

45 Polymers containing vinylamine units are known, cf. US-A-4 421 602, EP-B-0 216 837 and EP-B-0 251 182. It is known that the copolymers containing vinyl units can be prepared by

polymerizing acyclic N-vinylcarboxamides, preferably N-vinylformamide, and then hydrolyzing the polymers by the action of acids or bases. Thus, polyvinylamines are obtained, for example, by homopolymerization of N-vinylformamide and subsequent 5 complete hydrolysis of poly-N-formamides by complete elimination of formyl groups from the vinylformamide units of the homopolymer. If the hydrolysis is carried out only partially, polymers which also contain units of the unhydrolyzed N-vinylcarboxamide in addition to vinylamine units are formed. 10 Such polymers are described, for example, in the abovementioned US-A-4 421 602.

Copolymers which contain up to 99.9, preferably up to 95, mol% of other units of ethylenically unsaturated monomers in addition to 15 the vinylamine units are also suitable. Examples are N-vinyl-N-methylformamide, N-vinyl-N-ethylformamide, N-vinyl-N-propylformamide, N-vinyl-N-isopropylformamide, N-vinyl-N-butylformamide, N-vinyl-N-sec-butylformamide, N-vinyl-N-tert-butylformamide, N-vinyl-N-pentylformamide, vinyl 20 alcohol and vinyl esters of saturated carboxylic acids of 1 to 6 carbon atoms, eg. vinyl formate, vinyl acetate, vinyl propionate and vinyl butyrate. Also suitable are copolymers of unsaturated C₃-C₈-carboxylic acids, eg. acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, crotonic acid, itaconic acid and vinylacetic 25 acid, and the alkali metal and alkaline earth metal salts, esters, amides and nitriles of the stated ethylenically unsaturated carboxylic acids, for example methyl acrylate, methyl methacrylate, ethyl acrylate, ethyl methacrylate, propyl acrylate and butyl acrylate, or with glycol or polyglycol esters of 30 ethylenically unsaturated carboxylic acids, in each case only one OH group of the glycols and polyglycols being esterified, eg. hydroxyethyl acrylate, hydroxyethyl methacrylate, hydroxypropyl acrylate, hydroxypropyl methacrylate, hydroxybutyl acrylate, hydroxybutyl methacrylate, or with acrylates and methacrylates of 35 polyalkylene glycols having a molecular weight of from 1500 to 10000. Also suitable are copolymers which contain the esters of ethylenically unsaturated carboxylic acids with aminoalcohols, eg. dimethylaminoethyl acrylate, dimethylaminoethyl methacrylate, diethylaminoethyl acrylate, diethylaminoethyl methacrylate, 40 dimethylaminopropyl acrylate, dimethylaminopropyl methacrylate, diethylaminopropyl acrylate, diethylaminopropyl methacrylate, dimethylaminobutyl acrylate and diethylaminobutyl acrylate. The basic acrylates are present in the form of the free bases, or the salts with mineral acids, eg. hydrochloric acid, sulfuric acid 45 and nitric acid, of the salts of organic acids, such as formic acid or benzenesulfonic acid, or in quaternized form. Suitable

quaternizing agents are, for example, dimethyl sulfate, diethyl sulfate, methyl chloride, ethyl chloride or benzyl chloride.

Other suitable copolymers are those which, in addition to 5 vinylamine units, also contain units of unsaturated amides, for example acrylamide, methacrylamide and N-alkylmono- and N-alkyldiamides having alkyl radicals of 1 to 6 carbon atoms, eg. N-methylacrylamide, N,N-dimethylacrylamide, N-methylmethacrylamide, N-ethylacrylamide, N-propylacrylamide and 10 tert-buty lacrylamide, and basic (meth)acrylamides, eg. dimethylaminoethylacrylamide, dimethylaminoethylmethacrylamide, diethylaminoethylacrylamide, diethylaminoethylmethacrylamide, dimethylaminopropylacrylamide, dimethylaminopropylmethacrylamide, diethylaminopropylacrylamide and 15 diethylaminopropylmethacrylamide, as polymerized units.

Copolymers having units of C₁-C₆-alkyl vinyl ethers, eg. vinyl methyl ether, vinyl ethyl ether, vinyl propyl ether, vinyl isopropyl ether, vinyl butyl ether, vinyl isobutyl ether, vinyl 20 pentyl ether and vinyl hexyl ether, may also be used.

Also suitable are copolymers having units of N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N-vinylurea and substituted N-vinylureas, for example N-vinyl-N'-methylurea and N-vinyl-N'-dimethylurea, and 25 N-vinylimidazole and substituted N-vinylimidazoles, such as N-vinyl-2-methylimidazole, N-vinyl-4-methylimidazole, N-vinyl-5-methylimidazole and N-vinyl-2-ethylimidazole, and N-vinylimidazolines, such as N-vinylimidazoline, N-vinyl-2-methylimidazoline and N-vinyl-2-ethylimidazoline. The 30 imidazole and imidazoline functions are present in the form of the free bases or in a form neutralized with mineral acids or organic acids or in quaternized form, the quaternization preferably being effected with dimethyl sulfate, diethyl sulfate, methyl chloride or benzyl chloride.

35 Finally, it is also possible to use copolymers which contain monomer units having sulfo groups, for example vinylsulfonic acid, allylsulfonic acid, methallylsulfonic acid, styrenesulfonic acid or 3-sulfopropyl acrylate, 3-sulfopropyl methacrylate and 40 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid. The compounds having acid groups can be used in the form of the free acids, of the ammonium, alkali metal and alkaline earth metal salts.

A further modification of the polymers containing vinylamine 45 units can be achieved by also incorporating from 0 to 5 mol% of monomers having at least two ethylenically unsaturated nonconjugated double bonds as polymer units in the polymerization

of the N-vinylcarboxamide. Such comonomers are usually used as crosslinking agents in copolymerizations. The presence of these comonomers during the copolymerization increases the molar masses of the copolymers. Suitable compounds of this type are, for example, methylenebisacrylamide, esters of acrylic acid and methacrylic acid with polyhydric alcohols, eg. glycol diacrylate, glycerol triacrylate, glycol dimethacrylate, glycerol trimethacrylate and polyols at least diesterified with acrylic acid or methacrylic acid, such as pentaerythritol and glucose.

10 Other suitable crosslinking agents are divinylbenzene, divinyldioxane, pentaerythrityl triallyl ether, pentaallylsucrose, divinylurea and divinylethyleneurea.

The (co)polymerization can be carried out in the presence or absence of an inert solvent or diluent. Since the polymerization in the absence of inert solvents or diluents generally leads to nonuniform polymers, the polymerization in an inert solvent or diluent is preferred. Suitable inert solvents are, for example, those in which the open-chain N-vinylcarboxamides are soluble.

15 For example, inert solvents such as methanol, ethanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, tetrahydrofuran, dioxane, water and mixtures of the stated inert solvents, are suitable for solution polymerization. Copolymers of N-vinylcarboxamides with alkyl vinyl ethers can also be prepared in excess alkyl vinyl ethers as solvents and diluents, by free radical precipitation polymerization. The polymerization can be carried out continuously or batchwise. It is carried out in the presence of free radical initiators, which are used in amounts of from 0.01 to 20, preferably from 0.05 to 10, % by weight, based on the monomers. If required, the polymerization can also be initiated merely by the action of high-energy radiation, for example electron beams or UV radiation.

In order to prepare polymers having low molecular weights, for example from 1000 to 100,000, preferably from 5000 to 50,000, polymerization is advantageously carried out in the presence of regulators. Suitable regulators are, for example, organic compounds which contain sulfur in bound form. These include mercapto compounds, such as mercaptoethanol, mercaptopropanol, mercaptobutanol, mercaptoacetic acid, mercaptopropionic acid, butyl mercaptan and dodecyl mercaptan. Other suitable regulators are allyl compounds such as allyl alcohol, aldehydes such as formaldehyde, acetaldehyde, propionaldehyde, n-butyraldehyde and isobutyraldehyde, formic acid, ammonium formate, propionic acid, 45 hydrazine sulfate and butenols. If the polymerization is carried out in the presence of regulators, for example from 0.05 to 20%

by weight, based on the monomers used in the polymerization, of said regulators are required.

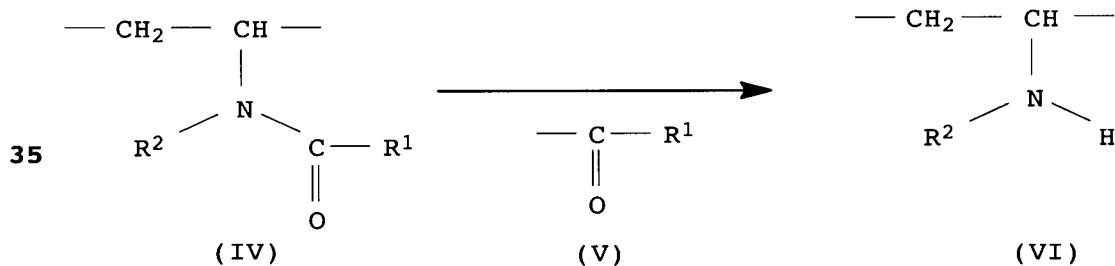
The polymerization of the monomers is usually carried out in an inert gas atmosphere with exclusion of atmospheric oxygen. During the polymerization, thorough mixing of the reactants is generally ensured. In the case of relatively small batches where reliable removal of the heat of polymerization is ensured, the monomers can be polymerized batchwise by heating the reaction mixture to the polymerization temperature and then allowing the reaction to take place. These temperatures are from 40 to 180°C, it being possible to employ atmospheric, reduced or superatmospheric pressure. Polymers having a high molecular weight are obtained if the polymerization is carried out in water. This can be carried out in aqueous solution, as a water-in-oil emulsion or by the reverse suspension polymerization method, for example for the preparation of water-soluble polymers.

To avoid hydrolysis of the monomeric N-vinylcarboxamides during the polymerization in aqueous solution, the polymerization is preferably carried out at a pH of from 4 to 9, in particular from 5 to 8. In many cases, it is advisable additionally to work in the presence of buffers, for example primary or secondary sodium phosphate.

25

Polymers containing vinylamine units are obtained from the polymers described above by hydrolysis of the N-vinylcarboxamide units of the group $-\text{CO}-\text{R}^1$, according to the following scheme:

30



where, in the formulae IV, V and VI,

40

R^1 and R^2 are each H, C_1-C_{12} -alkyl, C_4-C_8 -cycloalkyl, aryl or aralkyl.

The units VI are present as amino or ammonium groups. The hydrolysis is preferably carried out in water under the action of acids, bases or enzymes, but may also be effected in the absence of the stated hydrolysis agents. Depending on the reaction

conditions in the hydrolysis, ie. the amount of acid or base, based on the polymer to be hydrolyzed, and on the reaction temperature and reaction time, various degrees of hydrolysis are obtained. The hydrolysis is continued until from 0.1 to 100, 5 preferably from 1 to 99, very particularly preferably from 5 to 95, mol% of the carboxylic acid radicals are hydrolytically eliminated.

Acids suitable for the hydrolysis are, for example, mineral 10 acids, such as hydrogen halide (gaseous or in aqueous solution), sulfuric acid, nitric acid or phosphoric acid (ortho-, meta- or polyphosphoric acid), or organic acids, for example C₁-C₅-carboxylic acids, such as formic acid, acetic acid or propionic acid, or aliphatic and aromatic sulfonic acids, such as 15 methanesulfonic acid, benzenesulfonic acid or toluenesulfonic acid.

In the hydrolysis with acids, the pH is, for example, from 0 to 5. From 0.05 to 1.5, preferably from 0.4 to 1.2, equivalents of 20 acid are required per carboxylic acid radical to be eliminated in the polymer.

In the hydrolysis with bases, hydroxides with metals of the first and second main groups of the Periodic Table may be used, for 25 example lithium hydroxide, sodium hydroxide, potassium hydroxide, calcium hydroxide, strontium hydroxide and barium hydroxide. However, ammonia or alkyl derivatives of ammonia, for example alkyl- or arylamines, such as triethylamine, monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, morpholine, piperidine, 30 pyrrolidine or aniline, are also suitable. In the hydrolysis with bases, the pH is from 8 to 14. The bases may be used in the solid, liquid or, if required, also gaseous state, dilute or undiluted. Ammonia, sodium hydroxide solution or potassium hydroxide solution is preferably used. The hydrolysis at acidic 35 or alkaline pH is carried out at from 20 to 170°C, preferably from 50 to 120°C. It is complete after from about 2 to 8, preferably from 3 to 5, hours. The procedure in which the acids or bases are added in aqueous solution has proven useful. After the hydrolysis, a neutralization is generally carried out so that the 40 pH of the hydrolyzed polymer solution is from 2 to 8, preferably from 3 to 7. The neutralization is required when it is intended to avoid or delay progressive hydrolysis of partially hydrolyzed polymers. Hydrolysis can also be carried out with the aid of enzymes.

In the hydrolysis of copolymers which contain units of the formula IV, a further modification of the polymers may occur, whereby the polymerized comonomers are likewise hydrolyzed. For example vinyl alcohol units are formed from polymerized units of 5 vinyl esters. Depending on the hydrolysis conditions, the polymerized vinyl esters may be completely or partially hydrolyzed. In a partial hydrolysis of copolymers containing vinyl acetate units, the hydrolyzed copolymer contains vinyl alcohol units and N-vinylcarboxamide and vinylamine units in 10 addition to unchanged vinyl acetate units. In the hydrolysis, carboxylic acid units are formed from units of monoethylenically unsaturated carboxylic anhydrides, esters and amides. Polymerized monoethylenically unsaturated carboxylic acids themselves are not changed in the hydrolysis. Carboxamide and carboxylic acid units 15 can also be formed from polymerized monoethylenically unsaturated nitriles, cf. EP-B-0 251 182. The degree of hydrolysis of the polymerized comonomer can easily be determined by analysis.

The polymers containing polymerized vinylamine units have, for 20 example, molecular weights of from 1000 to 10 million, preferably from 10,000 to 5 million, corresponding to K values of from about 5 to 300, preferably from 10 to 250, measured in 1% strength aqueous solutions at pH 7 and 25°C according to H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13, (1932), 58 - 64 and 71 - 74.

25

Preferred polymers are those which contain units of

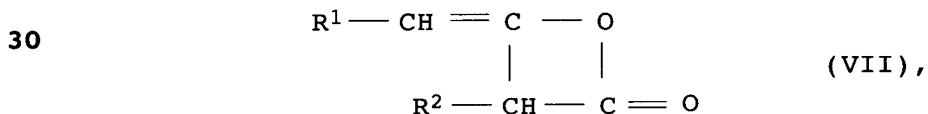
- a) from 1 to 100 mol% of vinylamine (formula VI where R² is H) and
- 30 b) from 0 to 99 mol% of units of other ethylenically unsaturated monomers selected from the group consisting of N-vinylformamide, N-vinylpyrrolidone, N-vinylcaprolactam, N-vinylurea, vinyl alcohol, vinyl formate, vinyl acetate, 35 vinyl propionate, acrylic acid and/or acrylonitrile.

Other suitable amino-containing polymers are polyamidoamines, which are obtainable, for example, by condensation of dicarboxylic acids with polyamines. Suitable polyamidoamines are 40 obtainable, for example, by reacting dicarboxylic acids of 4 to 10 carbon atoms with polyalkylenepolyamines which contain from 3 to 10 basic nitrogen atoms in the molecule. Suitable dicarboxylic acids are, for example, succinic acid, maleic acid, adipic acid, glutaric acid, suberic acid, sebacic acid or terephthalic acid. 45 In the preparation of the polyamidoamines, it is also possible to use mixtures of dicarboxylic acids, as well as mixtures of a plurality of polyalkylenepolyamines. Suitable

polyalkylenepolyamines are, for example, diethylenetriamine, triethylenetetramine, tetraethylenepentamine, dipropylenetriamine, tripropylenetetramine, dihexamethylenetriamine, aminopropylethylenediamine and 5 bisaminopropylethylenediamine. For the preparation of the polyamidoamines, the dicarboxylic acids and polyalkylenepolyamines are heated to relatively high temperatures, for example to temperatures in the range from 120 to 220°C, preferably from 130 to 180°C. The water formed in the 10 condensation is removed from the system. In the condensation, lactones or lactams of carboxylic acids of 4 to 8 carbon atoms may also be used, if required. For example, from 0.8 to 1.4 mol of a polyalkylenepolyamine are used per mole of a dicarboxylic acid.

15 Further amino-containing polymers are ethyleneimine-grafted polyamidoamines. They are obtainable from the polyamidoamines described above by reaction with ethyleneimine in the presence of acids or Lewis acids, such as sulfuric acid or boron trifluoride etherates, at, for example, from 80 to 100°C. Compounds of this 20 type are described, for example, in DE-A-24 34 816.

In order to prepare the protective colloids to be used according to the invention, the abovementioned amino-containing polymers are reacted with diketenes in a weight ratio of polymer to 25 diketene of from 10,000 : 1 to 1 : 3, preferably from 500 : 1 to 1 : 1. All diketenes may be used for this reaction. The diketene can be characterized, for example, with the aid of the following formula:

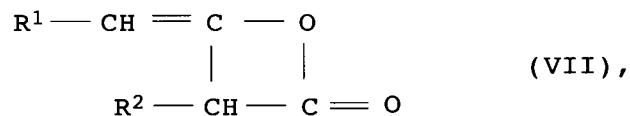


35 where

R^1 and R^2 are each H, $\text{C}_{1-\text{C}_{22}}$ -alkyl, $\text{C}_{10-\text{C}_{22}}$ -alkenyl, $\text{C}_{4-\text{C}_{8}}$ -cycloalkyl, aryl or aralkyl.

40 R^1 and R^2 in formula VII are preferably identical or different alkyl or alkenyl radicals of 14 to 22 carbon atoms.

Preferred aqueous dispersions of reactive sizes contain, as 45 reactive sizes, $\text{C}_{14-\text{C}_{22}}$ -alkyldiketenes and, as protective colloids, the reaction products of polymers containing vinylamine units with diketenes of the formula



5

where

10 R^1 and R^2 are each H, $\text{C}_{1-\text{C}_{22}}$ -alkyl, $\text{C}_{10-\text{C}_{22}}$ -alkenyl, C_{4-C_8} -cycloalkyl, aryl or aralkyl.

Such dispersions contain, for example, stearyldiketene, lauryldiketene, palmityldiketenes, oleyldiketene, behenyldiketene or mixtures thereof as sizes and reaction products of hydrolyzed 15 polymers of N-vinylformamide with stearyldiketene, lauryldiketene, palmityldiketene, oleyldiketene, behenyldiketene or mixtures thereof as protective colloid.

Other novel aqueous dispersions of reactive sizes contain the 20 reaction products of polyamidoamines or of ethyleneimine-grafted polyamidoamines with diketenes of the formula VII as protective colloid. The aqueous dispersions of reactive sizes contain from 0.1 to 10, preferably from 1 to 35, % by weight of water-soluble or water-dispersible polymeric protective colloids. The aqueous 25 dispersions of reactive sizes can, if required, additionally contain from 0.001 to 1.0% by weight of at least one anionic dispersant. Suitable anionic dispersants are, for example, ligninsulfonic acid, condensates of naphthalenesulfonic acid and formaldehyde, sulfonated polystyrene, $\text{C}_{10-\text{C}_{22}}$ -alkylsulfonic acids, 30 $\text{C}_{10-\text{C}_{22}}$ -alkylsulfuric acids, salts and mixtures of the stated compounds.

In order to prepare the aqueous dispersions of the reactive sizes, the reactive sizes are homogenized in an aqueous solution 35 of at least one protective colloid at from 20 to 90°C under the action of shear forces. In this process, an aqueous solution of the protective colloid in the necessary concentration is usually initially taken and the pH is brought to, for example, from 3 to 4 by addition of acids, for example mineral acids, such as 40 sulfuric acid or nitric acid, or of organic acids, such as formic acid or acetic acid. If the sizes are to be liquid, they are added in liquid form. In the case of solid sizes, for example alkyldiketenes, the size is melted and homogenized in the form of a melt in the aqueous solution of the protective colloid. The 45 aqueous dispersions of reactive sizes preferably contain from 10 to 25% by weight of reactive size and from 1 to 3.5% by weight of

at least one of the protective colloids to be used according to the invention.

The novel aqueous dispersions of reactive sizes can, if required, 5 contain further assistants, for example other protective colloids, such as starch, mono-, di- and triglycerides, fatty acids and their esters or amides, which are known in the literature as stabilizers for alkyldiketene dispersions. The starch may be natural or anionically or cationically modified 10 starch.

The novel aqueous dispersions of reactive sizes are storage-stable and shear-stable dispersions which are effective in different stock models. They are preferably used as sizes in 15 the production of paper, board and cardboard and for imparting water repellency to cellulosic fibers. The novel dispersions can be used in papermaking for all paper, board and cardboard qualities. The main raw material components used for this purpose are, for example, bleached and unbleached sulfite and sulfate 20 pulp, groundwood, TMP, CTMP, pressure groundwood and waste paper. Both filler-free and filler-containing papers can be produced.

The K values stated in the Examples were determined according to H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, 13 (1932), 58-64 and 71-74, in 25 aqueous solution at a polymer concentration of 1% by weight, a pH of 7 and a temperature of 25°C. Unless stated otherwise, the percentages are always % by weight.

Examples

30

Polyvinylamine 1

1000 g of an aqueous solution of polyvinylformamide having a polymer content of 16.5% by weight (2321 mmol of vinylformamide 35 units) and a K value of 87 (M_w about 250,000) are initially taken in a flask equipped with a stirrer, reflux condenser, thermometer and dropping funnel and are heated to 80°C with thorough stirring. 102 g (1275 mmol) of 50% strength aqueous sodium hydroxide solution are added dropwise in the course of 20 minutes. The 40 reaction mixture is then stirred for a further 5 hours at 80°C. After cooling to room temperature, the solution is freed from sodium formate by dialysis and concentrated by distillation. 1120 g of a polymer solution having a polymer content of 11.4% by weight are obtained. The polymer contains 57 mol% of vinylamine 45 units and 43 mol% of vinylformamide units.

Polyvinylamine 2

As described for the preparation of polyvinylamine 1, a polyvinylformamide solution having a polymer content of 16.5% by weight and a K value of 87 is used and the polymer is hydrolyzed by adding 143 g of a 50% strength aqueous sodium hydroxide solution. 1050 g of an aqueous polymer solution having a polymer content of 11.0% by weight are obtained. The polymer consists of 76 mol% of vinylamine units and 24 mol% of vinylformamide units.

10

Protective colloid 1

600 g of the solution of polyvinylamine 1 are initially taken in a flask, brought to a pH of 9 and heated to 80°C. 4.4 g of 15 stearyldiketene in the form of a melt are then added dropwise. The mixture is then stirred for 2 hours at 80°C and then cooled to room temperature. A viscous, milky solution having a solids content of 12.1% is obtained.

20 Protective colloid 2

600 g of the solution of polyvinylamine 1 are initially taken in a flask, brought to a pH of 9 and heated to 80°C. Thereafter, 8.803 g of stearyldiketene are added dropwise in the form of a 25 melt and the mixture is stirred for a further 2 hours at 80°C. It is then cooled to room temperature. A viscous, cloudy solution having a solids content of 12.7% is obtained.

Protective colloid 3

30

600 g of the aqueous solution of polyvinylamine 2 are initially taken in a flask, brought to a pH of 9 and heated to 80°C. Thereafter, 4.90 g of stearyldiketene are added dropwise in the form of a melt and the mixture is stirred for a further 2 hours at 35 80°C. It is then cooled to room temperature. A viscous, milky solution having a solids content of 11.7% is obtained.

Protective colloid 4

40 600 g of the solution of polyvinylamine 2 are initially taken in a flask, brought to a pH of 9 and heated to 80°C. Thereafter, 9.80 g of stearyldiketene in the form of a melt are added dropwise. The mixture is then stirred for 2 hours at 80°C and then cooled to room temperature. A viscous, cloudy solution having a solids 45 content of 12.5% is obtained.

Protective colloid 5

150 g of the aqueous solution of polyvinylamine 1 are initially taken in a flask, brought to a pH of 9 and heated to 65°C.

5 Thereafter, a melt of 1.10 g of oleyldiketene is added dropwise and the reaction mixture is heated at 65°C for a further 3 hours. After cooling to room temperature, a viscous, milky solution having a solids content of 12.1% is obtained.

10 Protective colloid 6

150 g of the aqueous solution of polyvinylamine 1 are initially taken in a flask, brought to a pH of 9 and heated to 65°C. As soon as this temperature has been reached, 0.95 g of lauryldiketene is

15 added dropwise and the mixture is then stirred for a further 3 hours at 65°C. After cooling to room temperature, a viscous, milky solution having a solids content of 12.0% is obtained.

Preparation of aqueous dispersions of reactive sizes

20 (Examples 1-9, referred to below as Sizes 1-9)

Size 1

1320 g of a 2.3% strength aqueous solution of the protective

25 colloid 1 are brought to a pH of 3.2 by adding formic acid. 1.5 g of ligninsulfonate are then added to this solution and the mixture is heated to 80°C. As soon as this temperature has been reached, 180 g of stearyldiketene are added in the form of a melt and the mixture is treated for 1 minute with an Ultraturrax. The

30 resulting emulsion is then passed twice through a high-pressure homogenizer at 150 bar and then cooled.

Size 2

35 1200 g of a 3.8 strength aqueous solution of the protective colloid 2 are brought to a pH of 3.3 by adding formic acid. 1.5 g of sodium ligninsulfonate are then added to the solution, and the mixture is heated to 80°C. Thereafter, 300 g of stearyldiketene are added in the form of a melt and the mixture is treated for

40 1 minute with an Ultraturrax. This emulsion obtained in this manner is then passed twice through a high-pressure homogenizer at 150 bar and cooled to room temperature.

Size 3

1320 g of a 2.3% strength aqueous solution of protective colloid 3 are brought to a pH of 3.2 by adding formic acid. The solution 5 is heated to 80°C. After the addition of 180 g of stearyldiketene in the form of a melt, the mixture is treated for 1 minute with an Ultraturrax. The resulting emulsion is then passed twice through a high-pressure homogenizer at 150 bar and cooled to room temperature. A finely divided stable aqueous dispersion is 10 obtained.

Size 4

1200 g of a 3.8% strength aqueous solution of protective colloid 4 are brought to a pH of 3.2 by adding formic acid. The solution is 15 heated to 80°C and 300 g of stearyldiketene are then added in the form of a melt and the mixture is homogenized with an Ultraturrax. The resulting emulsion is passed twice through a high-pressure homogenizer at 150 bar and then cooled. A finely 20 divided stable aqueous dispersion is obtained.

Size 5

1350 g of a 2.3% strength aqueous solution of protective colloid 5 are brought to a pH of 3.4 by adding formic acid. The solution is 25 heated to 80°C and 150 g of stearyldiketene are then added in the form of a melt and the mixture is homogenized for 1 minute with an Ultraturrax. The resulting emulsion is passed twice through a high-pressure homogenizer at 150 bar and then cooled. A finely 30 divided stable aqueous dispersion is obtained.

Size 6

1350 g of a 2.3% strength aqueous solution of protective colloid 6 are brought to a pH of 3.4 by adding formic acid. The solution is 35 heated to 80°C and 150 g of stearyldiketene are added in the form of a melt. The mixture is homogenized for 1 minute with the aid of an Ultraturrax apparatus. Thereafter, the emulsion is passed twice through a high-pressure homogenizer at 150 bar and cooled. 40 A stable finely divided, aqueous dispersion is obtained.

Size 7

1320 g of a 2.9% strength aqueous solution of protective colloid 3 are brought to a pH of 3.2 by adding formic acid. The solution 45 is then heated to 80°C and 180 g of stearyldiketene are added in the form of a melt. The mixture is then treated for 1 minute with an

16

Ultraturrax. The resulting emulsion is passed twice through a high-pressure homogenizer at 150 bar and then cooled. A stable, finely divided dispersion is obtained.

5 Size 8

1425 g of a 2.65% strength solution of protective colloid 2 are brought to a pH of 3.2 by adding formic acid. 75 g of a C₁₆-/C₁₈-alkenylsuccinic anhydride are added and the mixture is 10 first treated with an Ultraturrax for 0.5 minute and then passed twice through a high-pressure homogenizer at 150 bar. The finely divided dispersion thus obtained is immediately diluted to a solids content of 0.5%.

15 Size 9

1425 g of a 2.65% strength solution of protective colloid 4 are brought to a pH of 3.2 by adding formic acid. 75 g of a C₁₆-/C₁₈-alkenylsuccinic anhydride are then added and the mixture 20 is first treated for 0.5 minute with an Ultraturrax apparatus and then homogenized twice at 150 bar in a high-pressure homogenizer. The resulting finely divided dispersion is immediately diluted to a solids content of 0.5%.

25 Table 1

Physical data of Sizes 1 to 7

30	Example No. = Size No.	Solids content	Size concentration	Viscosity after 30 d (in mPas)	Stability to shearing
	1	14.1	12	27.0	good
35	2	23.1	20	45.1	good
	3	14.0	12	23.9	good
	4	23.0	20	37.4	good
	5	12.1	10	18.3	good
40	6	12.1	10	21.0	good
	7	14.6	12	28.4	good

Sizes 1 to 9 described above are tested for their efficiency as engine sizes in papermaking. The Cobb test was carried out according to DIN 53132 and the ink flotation time in minutes was 45 determined according to DIN 53126. The following stock models were used:

Stock model I

A paper stock having a consistency of 1.0% is prepared from 100 parts of birch sulfate pulp and 40 parts of chalk. The pH of 5 the stock suspension is 7.0 and the freeness is 35° SR (Schopper-Riegler). 0.025%, based on dry fiber, of a commercial, high molecular weight polyacrylamide is added as a retention agent to the stock.

10 Stock model II

A paper stock having a consistency of 1.0%, based on dry fiber, is prepared by beating 50 parts of newspapers and 50 parts of cardboard waste. The pH of the stock suspension is 7.0. 0.025%, 15 based on dry fiber, of a commercial, high molecular weight polyacrylamide is added as a retention agent to the paper stock.

Size A

20 12% strength aqueous stearyldiketene dispersion which contains 2% of a protective colloid based on a modified polyethyleneimine (cf. Example 4, WO 96/26318).

The efficiency of sizes 1 to 9 described above and of size A is 25 tested on the abovementioned stock models. In order to test the sizing effect with the use of stock model I, 0.1% of the sizes was used in all cases. In testing sizes 1 to 9 on stock model II, 0.15%, based on dry fiber, of the sizes stated in Table 3 was used in each case.

30

Table 2

Sizing on stock model I

35

Example	Size	Cobb [g/m ²]	Ink flotation time [min]
10	1	26	60
11	2	24	60
12	3	27	60
13	4	24	60
14	5	25	60
15	6	25	60
16	7	26	60
17	8	25	60

18	9	26	60
Comparative Example 1	A	27	60

5 Table 3

Sizing on stock model II

	Example	Size	Cobb [g/m ²]	Ink flotation time [min]
10	19	1	30	50
15	20	2	28	55
20	21	3	31	48
25	22	4	28	60
30	23	5	29	56
35	24	6	29	53
40	25	7	30	54
45	26	8	30	51
50	27	9	29	55
55	Comparative Example 2	A	58	19

25 Stock model III

Paper stock having a consistency of 1%, based on dry fiber, and comprising 40 parts of TMP, 30 parts of bleached birch sulfate pulp, 30 parts of bleached pine sulfate pulp, 15 parts of chalk, 0.8% of starch soluble in cold water and 0.02% of high molecular weight polyacrylamide, based on dry fiber.

Size B

35 20% strength aqueous stearyldiketene dispersion, stabilized with 3% of a commercial cationic starch.

A 20% strength stearyldiketene dispersion which was prepared according to Example 4 is tested in comparison with size B in increasing amounts on samples of paper stocks according to stock model III. The results are shown in Table 4.

Table 4

Direct sizing of stock model III

Ex.	Size [%], based on dry fiber	Cobb [g/m ²] directly after production of the paper with		Cobb [g/m ²] 24 h after production of the paper with	
		Size 4	Size B	Size 4	Size B
28	0.3	61	121	51	95
29	0.45	44	113	34	46
30	0.6	35	103	24	29
31	0.75	28	103	24	25
32	0.9	26	98	23	23
33	1.05	25	90	24	22
34	1.2	26	73	22	23

In the testing of the paper sheets directly after production, the moisture content of the sheet was brought to 20% by drying at 90°C. In the test after storage, the paper sheets were first dried for 10 minutes at 90°C and then conditioned for 24 hours at 25°C and 50% relative humidity.

25

30

35

40

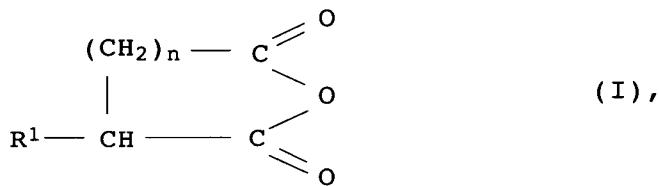
45

We claim:-

1. An aqueous dispersion of a reactive size containing from 0.1 to 10% by weight of water-soluble or water-dispersible polymeric protective colloids, wherein said dispersion contains, as protective colloids, reaction products which are obtainable by reacting amino-containing polymers selected from the group consisting of the
 - 5 - polymers containing vinylamine units
 - polyamidoamines
 - 10 - ethyleneimine-graft polyamidoamines
- 15 with diketenes in a weight ratio of polymer to diketene of from 10,000 : 1 to 1 : 3.
- 20 2. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in claim 1, wherein said dispersion contains, as protective colloid, reaction products which are obtainable by reacting amino-containing polymers with diketenes in a weight ratio of from 500 : 1 to 1 : 1.
- 25 3. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in claim 1 or 2, wherein said dispersion contains alkyldiketenes or alkenylsuccinic anhydrides as reactive sizes.
- 30 4. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in any of claims 1 to 3, wherein said dispersion contains the reactive sizes in an amount of from 6 to 40% by weight.
- 35 5. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in any of claims 1 to 4, wherein said dispersion contains C₁₄-C₂₂-alkyldiketenes as reactive sizes.
- 40 6. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in any of claims 1 to 4, wherein said dispersion contains, as reactive sizes, cyclic dicarboxylic anhydrides of the formula

21

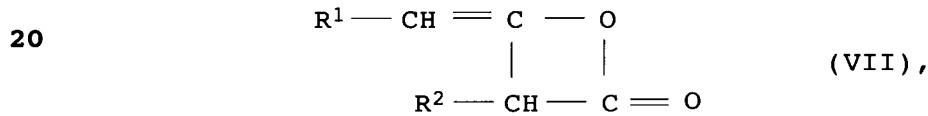
5



where

10 R¹ is C₅-C₂₂-alkyl or C₅-C₂₂-alkenyl and
n is 1 or 2.

15 7. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in any of
claims 1 to 6, wherein said dispersion contains, as reactive
sizes, C₁₄-C₂₂-alkyldiketenes and, as protective colloid,
reaction products of polymers containing vinylamine units
with diketenes of the formula



25 where

R¹ and R² are each H, C₁-C₂₂-alkyl, C₁₀-C₂₂-alkenyl,
C₄-C₈-cycloalkyl, aryl or aralkyl.

30 8. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in any of
claims 1 to 6, wherein said dispersion contains reaction
products of polyamidoamines or of ethyleneimine-grafted
polyamidoamines with diketenes of the formula VII as
protective colloid.

35 9. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in claim
1 or 2, wherein said dispersion contains stearylidiketene,
laurylidiketene, palmyridiketene, oleylidiketene,
behenyldiketene or a mixture thereof as a size and reaction
40 product of a hydrolyzed polymer of N-vinylformamide with
stearylidiketene, laurylidiketene, palmyridiketene,
oleylidiketene, behenyldiketene or a mixture thereof as a
protective colloid.

22

10. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in any of claims 1 to 9, wherein said dispersion initially contains from 0.001 to 1.0% by weight of at least one anionic dispersant.

5

11. An aqueous dispersion of a reactive size as claimed in claim 10, wherein the anionic dispersant used is ligninsulfonic acid, a condensate of naphthalenesulfonic acid and formaldehyde, sulfonated polystyrene, a C₁₀-C₂₂-alkylsulfonic acid, a C₁₀-C₂₂-alkylsulfuric acid or a salt or a mixture of the stated compounds.

10

12. A process for the preparation of an aqueous dispersion as claimed in any of claims 1 to 11, wherein the reactive sizes are homogenized in an aqueous mixture of at least one protective colloid at from 20 to 90°C under the action of shear forces.

15

13. The use of an aqueous dispersion of a reactive size as claimed in any of claims 1 to 12 as an engine size in the production of paper, board and cardboard and for imparting water repellency to cellulosic fibers.

20

25

30

35

40

45



(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C08G 73/02, D21H 21/16		A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 98/41565 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 24. September 1998 (24.09.98)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/01032 (22) Internationales Anmeldedatum: 23. Februar 1998 (23.02.98)		(81) Bestimmungsstaaten: AL, AU, BG, BR, BY, CA, CN, CZ, GE, HU, ID, IL, JP, KR, KZ, LT, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).	
(30) Prioritätsdaten: 197 10 616.1 14. März 1997 (14.03.97) DE		Veröffentlicht Mit internationalem Recherchenbericht.	
(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).			
(72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): ETTI, Roland [DE/DE]; Fritz-Haber-Strasse 3b, D-67454 Haßloch (DE). SCHUHMACHER, Rudolf [DE/DE]; Römerstrasse 7a, D-67459 Böhl-Iggelheim (DE). BONN, Johann [DE/DE]; Haardtstrasse 12, D-67258 Heßheim (DE). REUTHER, Wolfgang [DE/DE]; Am Pferchelhang 16, D-69118 Heidelberg (DE). UTECHT, Jens [DE/DE]; St.-Leoner-Strasse 6a, D-68809 Neuhüttenheim (DE). JULIUS, Manfred [DE/DE]; Albert-Einstein-Allee 13a, D-67117 Limburgerhof (DE).			
(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).			

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS OF REACTIVE GLUING AGENTS, METHOD FOR THE PRODUCTION, AND USE THEREOF

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN VON REAKTIVLEIMUNGSMITTELN, VERFAHREN ZU IHRER HERSTELLUNG UND IHRE VERWENDUNG

(57) Abstract

The invention relates to aqueous dispersions of reactive gluing agents containing 0.1 to 10 weight per cent of water-soluble or water-dispersible polymeric protective colloids which can be obtained by reacting polymers containing amino groups from the group: polymers containing vinylamine units; polyamidoamines; polyamidoamines grafted with ethylenimine – with diketenes at a weight ratio polymers:diketenes of 10000:1 to 1:3. The invention also relates to a method for producing aqueous dispersions of reactive gluing agents by homogenising said reactive gluing agents in an aqueous solution of at least one of the aforementioned protective colloids at temperatures of 20 to 90 °C under the effect of shear forces, and to the use of aqueous dispersions of gluing agents thus obtained as pulp sizing agents in the production of paper, board and cardboard and for hydrophobing cellulose fibers.

(57) Zusammenfassung

Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln mit einem Gehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% an wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren polymeren Schutzkolloiden, die erhältlich sind durch Reaktion von Aminogruppen enthaltenden Polymeren aus der Gruppe: Vinylamin-Einheiten enthaltenden Polymerisate; Polyamidoaminen; mit Ethylenimin gepropften Polyamidoaminen; mit Diketenen im Gewichtsverhältnis Polymer: Diketen von 10000 : 1 bis 1 : 3 Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln durch Homogenisieren der Reaktivleimungsmittel in einer wässrigen Lösung mindestens eines der vorstehend genannten Schutzkolloide bei Temperaturen von 20 bis 90 °C unter Einwirkung von Scherkräften und Verwendung der so erhältlichen wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Zellulosefasern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mail	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Wäßrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

5 Beschreibung

Die Erfindung betrifft wäßrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln mit einem Gehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% an wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren polymeren Schutzkolloiden, Verfahren 10 zu ihrer Herstellung durch Dispergieren der Reaktivleimungsmittel in einer wäßrigen Mischung von Schutzkolloiden und die Verwendung der wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Zellulosefasern.

15 Reaktivleimungsmittel sind beispielsweise Alkyldiketene oder Alkenylbernsteinsäureanhydride. Die Reaktivleimungsmittel werden üblicherweise in Form von wäßrigen Dispersionen, die mit Hilfe von Schutzkolloiden stabilisiert sind, als Masseleimungsmittel 20 bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton verwendet. Um wäßrige Dispersionen von Fettalkyldiketenen zu stabilisieren, hat man bereits verschiedene Stoffe verwendet. So ist beispielsweise aus der US-A-2 901 371 und der US-A-3 311 532 bekannt, höhere Fettsäuren, ihre Anhydride, Amide, Aldehyde oder Säurechloride 25 als Stabilisator zu verwenden. Fettalkyldiketene werden üblicherweise mit Hilfe von kationischer Stärke als Schutzkolloid unter Einwirkung von Scherkräften zu gebrauchsfertigen Leimungsmittel-dispersionen verarbeitet.

30 Gemäß der Lehre der DE-A-3 316 179 erhält man 4 bis 12 %ige wäßrige Alkyldiketendispersionen, wenn man Alkyldiketene in Gegenwart von kationischer Stärke und einem kationischen Schutzkolloid in Wasser dispergiert, wobei das Schutzkolloid ein wasserlösliches Kondensationsprodukt ist, das durch Propfen von 35 Polyamidoaminen mit Ethylenimin und Vernetzen der mit Ethylenimin gepropften Polyamidoamine mit mindestens bifunktionellen Vernetzern erhältlich ist. Um die Stabilität der wäßrigen Dispersion zu erhöhen, müssen wasserlösliche Dicyandiamid-Formaldehyd-Kondensationsprodukte zugefügt werden. Gemäß den Angaben in den 40 Beispielen beträgt die Alkyldiketenkonzentration in den wäßrigen Dispersionen 6 Gew.-%.

Aus der WO-A-96/26318 sind wäßrige Alkyldiketendispersionen bekannt, die ein C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketen und 1 bis 10 Gew.-% eines 45 polymeren Schutzkolloids enthalten. Als Schutzkolloid kann man u.a. Kondensationsprodukte einsetzen, die durch teilweise Amidierung von Polyethyleniminen mit Monocarbonsäuren erhältlich

sind. Die Schutzkolloide können jedoch auch gegebenenfalls aus Umsetzungsprodukten bestehen, die durch Reaktion von teilweise amidierten Polyalkylenpolyaminen mit mindestens bifunktionellen Vernetzern erhältlich sind. Wie aus dieser Veröffentlichung her-
5 vorgeht, kann man allein mit solchen Schutzkolloiden stabile Alkyldiketendispersionen herstellen, ohne kationische Stärke ein-
setzen zu müssen.

Die Verwendung von wäßrigen Dispersionen von Alkenylbernsteinsäu-
10 reanhydriden ist bekannt, vgl. EP-A-0 609 879, EP-A-0 593 075 oder US-A-3,102,064.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gegenüber dem Stand der Technik verbesserte wäßrige Dispersionen von Reak-
15 tivleimungsmitteln zur Verfügung zu stellen, wobei die Reaktiv-
leimungsmittel auch in unterschiedlichen Stoffmodellen gut wirk-
sam sind.

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit wäßrigen Dispersionen
20 von Reaktivleimungsmitteln mit einem Gehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% an wasserlöslichen oder wasserdispergierbaren polymeren Schut-
zkolloiden, wenn sie als Schutzkolloide Umsetzungsprodukte enthal-
ten, die durch Reaktion von Aminogruppen enthaltenden Polymeren
aus der Gruppe der

25

- Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate
- Polyamidoamine

30 - mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine

mit Diketenen im Gewichtsverhältnis Polymer zu Diketen von 10000 : 1 bis 1 : 3 erhältlich sind.

35 Besonders bevorzugte Schutzkolloide sind Umsetzungsprodukte, die durch Reaktion der genannten Aminogruppen enthaltenden Polymeren mit Diketenen im Gewichtsverhältnis 500 : 1 bis 1 : 1 erhältlich sind.

40 Gegenstand der Erfindung ist außerdem ein Verfahren zur Herstel-
lung der genannten wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitt-
teln, wobei man die Reaktivleimungsmittel in Form einer Schmelze in einer wäßrigen Mischung mindestens eines der oben genannten Schutzkolloide bei Temperaturen von 20 bis 90°C unter Einwirkung
45 von Scherkräften homogenisiert.

Die so erhältlichen wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln werden als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Zellulosefasern verwendet.

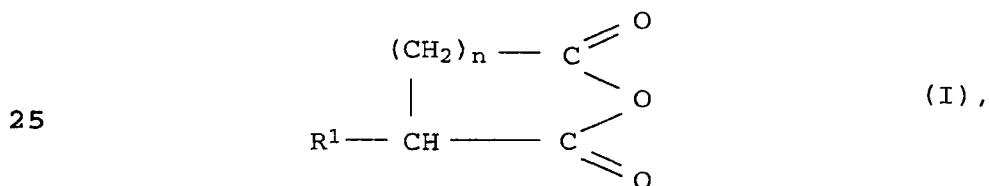
5

Bevorzugt eingesetzte Reaktivleimungsmittel sind Alkyldiketene, wobei C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene oder deren Mischungen besonders bevorzugt sind. Beispiele für solche Verbindungen sind Tetradecyldiketen, Hexadecyldiketen, Octadecyldiketen, Eicosyldiketen,

10 Docosyldiketen, Palmityldiketen, Stearylalketen und Behenylalketen. Die Alkylgruppen der Diketene können auch unterschiedliche Bedeutung haben. Beispiele hierfür sind Stearyl-palmityldiketen, Behenyl-stearylalketen, Behenyl-oleylalketen oder Palmityl-behenylalketen. Vorzugsweise verwendet man als Leimungsmittel

15 Stearylalketen, Laurylalketen, Palmitylalketen, Oleylalketen, Behenylalketen oder deren Gemische. Die Konzentration der Diketene in den wässrigen Dispersionen beträgt beispielsweise 6 bis 40, vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-%.

20 Weitere Reaktivleimungsmittel sind cyclische Dicarbonsäure-anhydride der Formel



in der

30

R¹ = C₅- bis C₂₂-Alkyl, C₅- bis C₂₂-Alkenyl und

n = 1 oder 2 ist.

35 Solche Leimungsmittel sind bekannt, vgl. EP-A-0 593 075, EP-A-0 609 879 oder US-A-3,102,064.

Vorzugsweise verwendet man aus dieser Gruppe von Reaktivleimungsmitteln Alkenylbernsteinsäureanhydride, deren Alkenylgruppe 5 bis 40 22 C-Atome hat. Beispiele sind Umsetzungsprodukte von C₁₆- bis C₂₀- α -Olefinen mit Maleinsäureanhydrid. Die α -Olefine können linear oder verzweigt sein.

Um stabile wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln herzustellen, benötigt man Schutzkolloide. Gemäß der vorliegenden Erfindung werden diese Schutzkolloide durch Reaktion von Aminogruppen enthaltenden Polymeren aus der Gruppe der Vinylamin-Einheiten

enthaltenden Polymerisate, der Polyamidoamine und der mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine mit Diketenen im Gewichtsverhältnis Polymer zu Diketen von 10000 : 1 bis 1 : 3 hergestellt. Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerisate sind bekannt, vgl. US-A-4 421 602, EP-B-0 216 837 und EP-B-0 251 182. Die Vinyl-Einheiten enthaltenden Copolymerisate werden bekanntlich durch Polymerisieren von acyclischen N-Vinylcarbonsäureamiden, vorzugsweise N-Vinylformamid, und anschließende Hydrolyse der Polymeren durch Einwirkung von Säuren oder Basen hergestellt. So erhält man beispielsweise durch Homopolymerisation von N-Vinylformamid und anschließende vollständige Hydrolyse der Poly-N-formamide durch vollständige Abspaltung von Formylgruppen aus den Vinylformamid-Einheiten des Homopolymerisats Polyvinylamine. Wenn die Hydrolyse nur partiell durchgeführt wird, entstehen Polymere, die neben Vinylamin-Einheiten noch Einheiten des nicht hydrolysierten N-Vinylcarbonsäureamids enthalten. Solche Polymere sind beispielsweise in der oben angegebenen US-A-4 421 602 beschrieben.

Außerdem kommen Copolymeren in Betracht, die neben den Vinylamin-Einheiten bis zu 99,9 mol-%, vorzugsweise bis zu 95 Mol-% andere Einheiten ethylenisch ungesättigter Monomere enthalten. Zu nennen sind beispielsweise N-Vinyl-N-methylformamid, N-Vinyl-N-ethylformamid, N-Vinyl-N-propylformamid, N-Vinyl-N-isopropylformamid, N-Vinyl-N-butylformamid, N-Vinyl-N-sec.butylformamid, N-Vinyl-N-tert.butylformamid, N-Vinyl-N-pentylformamid, Vinylalkohol sowie Vinylester von gesättigten Carbonsäuren mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, z.B. Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat und Vinylbutyrat. Geeignet sind auch Copolymeren mit ungesättigten C₃-bis C₈-Carbonsäuren, wie z.B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Crotonsäure, Itaconsäure und Vinylessigsäure sowie den Alkali- und Erdalkalimetallsalzen, Estern, Amiden und Nitrilen der genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, beispielsweise Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat und Butylacrylat oder mit Glykol- bzw. Polyglykolestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, wobei jeweils nur eine OH-Gruppe der Glykole und Polyglykole verestert ist, z.B. Hydroxyethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat, Hydroxybutylacrylat, Hydroxybutylmethacrylat oder auch mit Acrylsäure- und Methacrylsäuremonoestern von Polyalkylenglykolen eines Molgewichts von 1500 bis 10000. Geeignet sind auch Copolymeren, die Ester von ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit Aminoalkoholen, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Diethylaminoethylacrylat, Diethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, Diethylaminopropylacrylat, Diethylaminopropylmethacrylat, Dimethylaminobutyl-

acrylat und Diethylaminobutylacrylat enthalten. Die basischen Acrylate liegen dabei in Form der freien Basen, der Salze mit Mineralsäuren wie z.B. Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure, der Salze organischer Säuren wie Ameisensäure oder Benzolsulfonsäure, oder in quaternisierter Form vor. Geeignete Quaternisierungsmittel sind beispielsweise Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid, Ethylchlorid oder Benzylchlorid.

Außerdem eignen sich Copolymere, die außer Vinylamin-Einheiten 10 zusätzlich Einheiten ungesättigter Amide wie beispielsweise Acrylamid, Methacrylamid sowie N-Alkylmono- und -diamide mit Alkylresten von 1 bis 6 C-Atomen, z.B. N-Methylacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-Methylmethacrylamid, N-Ethylacrylamid, N-Propylacrylamid und tert. Butylacrylamid sowie basische (Meth-)acrylamide, wie z.B. Dimethylaminoethylacrylamid, Dimethylaminoethylmethacrylamid, Diethylaminoethylacrylamid, Diethylaminoethylmethacrylamid, Dimethylaminopropylacrylamid, Dimethylaminopropylmethacrylamid, Diethylaminopropylacrylamid und Diethylaminopropylmethacrylamid einpolymerisiert enthalten.

20 Auch Copolymere mit Einheiten von C₁- bis C₆-Alkylvinylethern, z.B. Vinylmethylether, Vinylethylether, Vinylpropylether, Vinylisopropylether, Vinylbutylether, Vinylisobutylether, Vinylpentylether und Vinylhexylether können eingesetzt werden.

25 Weiterhin kommen in Frage Copolymere mit Einheiten von N-Vinypyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff und substituierten N-Vinylharnstoffen, beispielsweise N-Vinyl-N'-methylharnstoff, N-Vinyl-N'-dimethylharnstoff und N-Vinylimidazol und substituierten N-Vinylimidazolen wie z.B. N-Vinyl-2-methylimidazol, N-Vinyl-4-methylimidazol, N-Vinyl-5-methylimidazol, N-Vinyl-2-ethylimidazol und N-Vinylimidazolinen wie z.B. N-Vinylimidazolin, N-Vinyl-2-methylimidazolin sowie N-Vinyl-2-ethylimidazolin. Die Imidazol- und Imidazolinfunktionen liegen dabei in Form der freien Basen oder auch neutralisiert mit Mineralsäuren oder organischen Säuren oder auch quaternisiert vor, wobei die Quaternisierung vorzugsweise mit Dimethylsulfat, Diethylsulfat, Methylchlorid oder Benzylchlorid vorgenommen wird.

40 Schließlich können auch Copolymere eingesetzt werden, die Monomereinheiten mit Sulfogruppen enthalten, wie beispielsweise Vinylsulfonsäure, Allylsulfonsäure, Methallylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure oder Acrylsäure-3-sulfopropylester, Methacrylsäure-3-sulfopropylester und 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure. Die Säuregruppen aufweisenden Verbindungen können in Form

der freien Säuren, der Ammonium-, Alkalimetall- und Erdalkalimetallsalze eingesetzt werden.

Eine weitere Modifizierung der Vinylamineinheiten enthaltenden

5 Polymerisate kann dadurch erzielt werden, daß man bei der Polymerisation der N-Vinylcarbonsäureamid 0 bis 5 mol-% an Monomeren mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten nicht konjugierten Doppelbindungen mit einpolymerisiert. Derartige Comonomere werden üblicherweise bei Copolymerisationen als Vernetzer
10 verwendet. Die Mitverwendung dieser Comonomere während der Copolymerisation bewirkt eine Erhöhung der Molmassen der Copolymerisate. Geeignete Verbindungen dieser Art sind beispielsweise Methylenbisacrylamid, Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure mit mehrwertigen Alkoholen, z.B. Glykoldiacrylat, Glycerintriacrylat,
15 Glykoldimethacrylat, Glycerintrimethacrylat sowie mindestens zweifach mit Acrylsäure oder Methacrylsäure veresterte Polyole, wie Pentaerythrit und Glucose. Geeignete Vernetzer sind außerdem Divinylbenzol, Divinyldioxan, Pentaerythrittriallylether, Pentaallylsucrose, Divinylharnstoff und Divinylethylenharnstoff.

20

Die (Co-)Polymerisation kann in Gegenwart oder auch in Abwesenheit eines inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittels durchgeführt werden. Da die Polymerisation in Abwesenheit von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln meistens zu uneinheitlichen Polymerisaten
25 führt, ist die Polymerisation in einem inerten Lösungs- oder Verdünnungsmittel bevorzugt. Geeignet sind beispielsweise solche inerten Lösungsmittel, in denen die offenkettigen N-Vinylcarbonsäureamide löslich sind. Für die Lösungspolymerisation eignen sich z.B. inerte Lösungsmittel wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-
30 Propanol, n-Butanol, Tetrahydrofuran, Dioxan, Wasser, sowie Mischungen der genannten inerten Lösungsmittel. Copolymerisate von N-Vinylcarbonsäureamiden mit Alkylvinylethern können auch in überschüssigen Alkylvinylethern als Löse- und Verdünnungsmittel durch radikalisch initiierte Fällungspolymerisation hergestellt
35 werden. Die Polymerisation kann kontinuierlich oder diskontinuierlich durchgeführt werden. Sie erfolgt in Gegenwart von radikalbildenden Initiatoren, die in Mengen von 0,01 bis 20, vorzugsweise 0,05 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren, eingesetzt werden. Gegebenenfalls kann die Polymerisation auch allein durch die Einwirkung von energiereicher Strahlung, z.B. Elektronenstrahlen oder UV-Strahlen initiiert werden.

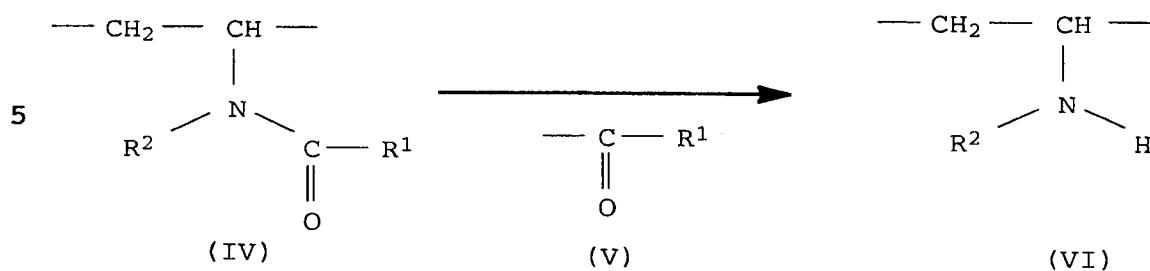
Um Polymerisate mit niedrigen Molekulargewichten z.B. von 1000 bis 100000, vorzugsweise 5000 bis 50000, herzustellen, wird die
45 Polymerisation zweckmäßigerweise in Gegenwart von Reglern durchgeführt. Geeignete Regler sind beispielsweise organische Verbindungen, die Schwefel in gebundener Form enthalten. Hierzu

gehören Mercaptoverbindungen, wie Mercaptoethanol, Mercapto-
propanol, Mercaptobutanol, Mercaptoessigsäure, Mercaptopropion-
säure, Butylmercaptan, Dodecylmercaptan. Als Regler eignen sich
außerdem Allylverbindungen, wie Allylalkohol, Aldehyde, wie Form-
5 aldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, n-Butyraldehyd und Iso-
butyraldehyd, Ameisensäure, Ammoniumformiat, Propionsäure,
Hydrazinsulfat und Butenole. Falls die Polymerisation in Gegen-
wart von Reglern durchgeführt wird, benötigt man davon z.B. 0,05
bis 20 Gew.-%, bezogen auf die bei der Polymerisation eingesetz-
ten Monomeren.

Die Polymerisation der Monomeren erfolgt üblicherweise in einer
Inertgasatmosphäre unter Ausschluß von Luftsauerstoff. Während
der Polymerisation wird im allgemeinen für eine gute Durch-
15 mischung der Reaktionsteilnehmer gesorgt. Bei kleineren Ansätzen,
bei denen eine sichere Abführung der Polymerisationswärme gewähr-
leistet ist, kann man die Monomeren diskontinuierlich polymeri-
sieren, indem man das Reaktionsgemisch auf die Polymerisations-
temperatur erhitzt und dann die Reaktion ablaufen lässt. Diese
20 Temperaturen liegen dabei im Bereich von 40 bis 180°C, wobei unter
Normaldruck, vermindertem oder auch erhöhtem Druck gearbeitet
werden kann. Polymerivate mit einem hohen Molekulargewicht erhält
man, wenn man die Polymerisation in Wasser durchführt. Dies kann
beispielsweise zur Herstellung wasserlöslicher Polymerivate in
25 wäßriger Lösung, als Wasser-in-Öl-Emulsion oder nach dem Verfah-
ren der umgekehrten Suspensionspolymerisation erfolgen.

Um eine Verseifung der monomeren N-Vinylcarbonsäureamide während
der Polymerisation in wäßriger Lösung zu vermeiden, führt man die
30 Polymerisation vorzugsweise in einem pH-Bereich von 4 bis 9, ins-
besondere von 5 bis 8, durch. In vielen Fällen empfiehlt es sich,
zusätzlich noch in Gegenwart von Puffern zu arbeiten, z.B. primä-
rem oder sekundärem Natriumphosphat.

35 Aus den oben beschriebenen Polymerisaten erhält man durch Hydro-
lyse der N-Vinylcarbonsäureamid-Einheiten der Gruppierung -CO-R¹
Vinylamin-Einheiten enthaltende Polymerivate nach folgendem
Schema:



10

wobei in den Formeln IV, V und VI

R^1, R^2 = H, C₁- bis C₁₂-Alkyl, C₄- bis C₈-Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten.

15

Die Einheiten VI liegen als Amin- bzw. Ammoniumgruppen vor. Die Hydrolyse wird vorzugsweise in Wasser unter Einwirkung von Säuren, Basen oder Enzymen durchgeführt, kann jedoch auch in Abwesenheit der genannten Hydrolysemittel erfolgen. In Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen bei der Hydrolyse, d.h. der Menge an Säure oder Base, bezogen auf das zu hydrolysierende Polymerisat, sowie Reaktionszeit und -temperatur, erhält man verschiedene Hydrolysegrade. Die Hydrolyse wird soweit geführt, daß 0,1 bis 100 mol-%, bevorzugt 1 bis 99 mol-% und ganz besonders bevorzugt 5 bis 95 mol-% der Carbonsäurereste hydrolytisch abgespalten werden.

Für die Hydrolyse geeignete Säuren sind beispielsweise Mineral-
säuren, wie Halogenwasserstoff (gasförmig oder in wässriger
30 Lösung), Schwefelsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure (ortho-,
meta- oder Polyphosphorsäure) oder organische Säuren, z.B. C₁- bis
C₅-Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure oder Propionsäure
oder aliphatische und aromatische Sulfonsäuren, wie Methansulfon-
säure, Benzolsulfonsäure oder Toluolsulfonsäure.

35

Bei der Hydrolyse mit Säuren beträgt der pH-Wert beispielsweise 0 bis 5. Pro abzuspaltendem Carbonsäurerest im Polymerisat benötigt man 0,05 bis 1,5, vorzugsweise 0,4 bis 1,2 Äquivalente an Säure.

40 Bei der Hydrolyse mit Basen können Metallhydroxide von Metallen der ersten und zweiten Hauptgruppe des Periodensystems verwendet werden, beispielsweise Lithiumhydroxid, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Calciumhydroxid, Strontiumhydroxid und Bariumhydroxid. Ebenso eignen sich aber auch Ammoniak oder Alkylderivate des Ammoniaks, z.B. Alkyl- oder Arylamine wie Triethylamin, Monoethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin oder Anilin. Bei der Hydrolyse mit Basen beträgt der

45

pH-Wert 8 bis 14. Die Basen können in festem, flüssigem oder gegebenenfalls auch gasförmigem Zustand, verdünnt oder unverdünnt eingesetzt werden. Vorzugsweise verwendet man Ammoniak, Natronlauge, oder Kalilauge. Die Hydrolyse im sauren oder alkalischen 5 pH-Bereich erfolgt bei Temperaturen von 20 bis 170°C, vorzugsweise 50 bis 120°C. Sie ist nach etwa 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 5 Stunden beendet. Besonders bewährt hat sich eine Verfahrensweise, bei der die Säuren oder Basen in wäßriger Lösung zugesetzt werden. Nach der Hydrolyse führt man i.a. eine Neutralisation durch, 10 so daß der pH-Wert der hydrolysierten Polymerlösung 2 bis 8, vorzugsweise 3 bis 7 beträgt. Die Neutralisation ist dann erforderlich, wenn ein Fortschreiten der Hydrolyse von teilweise hydrolysierten Polymerisaten vermieden oder verzögert werden soll. Die Hydrolyse kann auch mit Hilfe von Enzymen vorgenommen 15 werden.

Bei der Hydrolyse von Copolymerisaten, die Einheiten der Formel IV enthalten, tritt gegebenenfalls eine weitere Modifizierung der Polymerisate dahingehend ein, daß die einpolymerisierten Comonomeren ebenfalls hydrolysiert werden. So entstehen beispielsweise 20 aus einpolymerisierten Einheiten von Vinylestern Vinylalkohol-Einheiten. In Abhängigkeit von den Hydrolysebedingungen können die einpolymerisierten Vinylester vollständig oder partiell verseift werden. Bei einer partiellen Hydrolyse von Vinylacetateinheiten 25 enthaltenden Copolymeren enthält das hydrolysierte Copolymerisat neben unveränderten Vinylacetat-Einheiten Vinylalkohol-Einheiten sowie N-Vinylcarbonsäureamid- und Vinylamin-Einheiten. Aus Einheiten monoethylenisch ungesättigter Carbonsäureanhydride, -ester und -amide entstehen bei der Hydrolyse Carbonsäure- 30 einheiten. Einpolymerisierte monoethylenisch ungesättigte Carbonsäuren selbst werden bei der Hydrolyse nicht verändert. Auch aus einpolymerisierten monoethylenisch ungesättigten Nitrilen können Carbonsäureamid- und Carbonsäure-Einheiten gebildet werden, vgl. EP-B-0 251 182. Der Hydrolysegrad der einpolymerisierten Comonomeren kann analytisch leicht bestimmt werden. 35

Die Vinylamin-Einheiten einpolymerisiert enthaltenden Polymerisate haben z.B. Molekulargewichte von 1000 bis 10 Millionen, vorzugsweise 10000 bis 5 Millionen, was K-Werten von etwa 5 bis 40 300 vorzugsweise 10 bis 250 entspricht, gemessen an 1 %igen wäßrigen Lösungen bei pH 7 und 25°C nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58 bis 64 und 71 bis 74 (1932).

Bevorzugt sind Polymerisate, die Einheiten von 45

- a) 1 bis 100 mol-% Vinylamin (Formel VI mit $R^2 = H$) und

b) 0 bis 99 mol-% Einheiten von anderen ethylenisch ungesättigten Monomeren aus der Gruppe N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylharnstoff, Vinylalkohol, Vinylformiat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Acrylsäure und/oder Acrylnitril

5 enthalten.

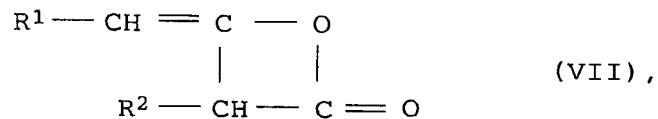
Geeignete Aminogruppen enthaltende Polymere sind außerdem Polyamidoamine, die beispielsweise durch Kondensieren von Dicarbonsäuren mit Polyaminen erhältlich sind. Geeignete Polyamidoamine erhält man beispielsweise dadurch, daß man Dicarbonsäuren mit 4 bis 10 Kohlenstoffatomen mit Polyalkylenpolyaminen umsetzt, die 3 bis 10 basische Stickstoffatome im Molekül enthalten. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Bernsteinsäure, Maleinsäure, Adipinsäure, Glutarsäure, Korksäure, Sebacinsäure oder Terephthalsäure. Bei der Herstellung der Polyamidoamine kann man auch Mischungen von Dicarbonsäuren einsetzen, ebenso Mischungen aus mehreren Polyalkylenpolyaminen. Geeignete Polyalkylenpolyamine sind beispielsweise Diethylentriamin, Triethylentetramin, Tetraethylenpentamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Dihexamethylentriamin, Aminopropylethylendiamin und Bis-aminopropylethylendiamin. Die Dicarbonsäuren und Polyalkylenpolyamine werden zur Herstellung der Polyamidoamine auf höhere Temperaturen erhitzt, z.B. auf Temperaturen in dem Bereich von 120 bis 220, vorzugsweise 130 bis 180°C. Das bei der Kondensation entstehende Wasser wird aus dem System entfernt. Bei der Kondensation kann man gegebenenfalls auch Lactone oder Lactame von Carbonsäuren mit 4 bis 8 C-Atomen einsetzen. Pro Mol einer Dicarbonsäure verwendet man beispielsweise 0,8 bis 1,4 Mol eines Polyalkylenpolyamins.

Weitere Aminogruppen enthaltende Polymere sind mit Ethylenimin gepfropfte Polyamidoamine. Sie sind aus den oben beschriebenen Polyamidoaminen durch Umsetzung mit Ethylenimin in Gegenwart von Säuren oder Lewis-Säuren wie Schwefelsäure oder Bortrifluorid-etheraten bei Temperaturen von beispielsweise 80 bis 100°C erhältlich. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise in der DE-A-24 34 816 beschrieben.

40 Um die erfindungsgemäß zu verwendenden Schutzkolloide herzustellen, werden die oben angegebenen Aminogruppen enthaltenden Polymeren mit Diketenen im Gewichtsverhältnis Polymer zu Diketen von 10000 : 1 bis 1 : 3, vorzugsweise 500 : 1 bis 1 : 1 umgesetzt. Für diese Umsetzung können sämtliche Diketenen verwendet werden.

45 Die Diketene können beispielsweise mit Hilfe folgender Formel charakterisiert werden:

11



5

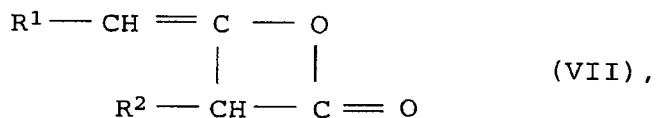
in der

10 $R^1, R^2 = H, C_1$ - bis C_{22} -Alkyl, C_{10} - bis C_{22} -Alkenyl, C_4 - bis C_8 -Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl

bedeuten.

15 R^1 und R^2 in Formel VII stehen vorzugsweise für gleiche oder ver-
schiedene Alkyl- oder Alkenylreste mit 14 bis 22 C-Atomen.

20 Bevorzugte wäßrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln ent-
halten als Reaktivleimungsmittel C_{14} - bis C_{22} -Alkyldiketene und
als Schutzkolloid Umsetzungsprodukte von Vinylamin-Einheiten ent-
haltenden Polymerisaten mit Diketenen der Formel



25

in der

30 $R^1, R^2 = H, C_1$ - bis C_{22} -Alkyl, C_{10} - bis C_{22} -Alkenyl, C_4 - bis C_8 -Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl bedeuten.

35 Solche Dispersionen enthalten beispielsweise Stearyldiketen, Lau-
ryldiketen, Palmityldiketene, Oleyldiketen, Behenylketene oder
deren Gemische als Leimungsmittel und Umsetzungsprodukte von
hydrolysierten Polymerisaten von N-Vinylformamid mit Stearyldi-
keten, Lauryldiketen, Palmityldiketene, Oleyldiketen, Behenyl-
keten oder deren Gemische als Schutzkolloid.

40 Andere erfindungsgemäße wäßrige Dispersionen von Reaktivleimungs-
mitteln enthalten die Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen oder
von mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen mit Diketenen der
Formel VII als Schutzkolloid. Die wäßrigen Dispersionen von Reak-
tivleimungsmitteln enthalten 0,1 bis 10, vorzugsweise 1 bis
35 Gew.-% an wasserlöslichen oder wasserdispersierbaren polymeren
45 Schutzkolloiden. Die wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungs-
mitteln können gegebenenfalls zusätzlich 0,001 bis 1,0 Gew.-%
mindestens eines anionischen Dispergiermittels enthalten. Geei-

12

gnete anionische Dispergiermittel sind beispielsweise Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfonierte Polystyrol, C₁₀-C₂₂-Alkylsulfonsäuren, C₁₀-C₂₂-Alkylschwefelsäuren, Salze und Mischungen der genannten 5 Verbindungen.

Um die wäßrigen Dispersionen der Reaktivleimungsmittel herzustellen, homogenisiert man die Reaktivleimungsmittel in einer wäßrigen Lösung mindestens eines Schutzkolloids bei Temperaturen 10 von 20 bis 90°C unter Einwirkung von Scherkräften. Man legt bei diesem Verfahren üblicherweise eine wäßrige Lösung des Schutzkolloids in der notwendigen Konzentration vor, stellt den pH-Wert durch Zugabe von Säuren, z.B. Mineralsäuren wie Schwefelsäure, Salpetersäure oder von organischen Säuren wie Ameisensäure oder 15 Essigsäure auf einen Wert von beispielsweise 3 bis 4. Falls die Leimungsmittel flüssig sein sollten, werden sie in flüssiger Form zugesetzt. Bei festen Leimungsmittel wie beispielsweise Alkyldiketenen wird das Leimungsmittel aufgeschmolzen und in Form einer Schmelze in der wäßrigen Lösung des Schutzkolloids homogenisiert. 20 Die wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln enthalten vorzugsweise 10 bis 25 Gew.-% Reaktivleimungsmittel und 1 bis 3,5 Gew.-% mindestens eines der erfindungsgemäß einzusetzenden Schutzkolloide.

25 Die erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln können gegebenenfalls weitere Hilfsstoffe enthalten, z.B. andere Schutzkolloide wie Stärke, Mono-, Di- und Triglyceride, Fettsäuren sowie deren Ester oder Amide, die in der Literatur als Stabilisatoren für Alkyldiketen-Dispersionen bekannt sind. Bei 30 der Stärke kann es sich um native, anionisch oder kationisch modifizierte Stärke handeln.

Bei den erfindungsgemäßen wäßrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln handelt es sich um lager- und scherstabile 35 Dispersionen, die in unterschiedlichen Stoffmodellen wirksam sind. Sie werden vorzugsweise als Leimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Cellulosefasern eingesetzt. Die erfindungsgemäßen Dispersionen können bei der Papierherstellung für sämtliche Papier-, Pappe- 40 und Kartonqualitäten verwendet werden. Die dafür verwendeten Hauptrohstoffkomponenten sind beispielsweise gebleichter und ungebleichter Sulfit- und Sulfatzellstoff, Holzschliff, TMP, CTMP, Druckschliff und Altpapier. Man kann sowohl füllstofffreie als auch füllstoffhaltige Papiere herstellen.

Die in den Beispielen angegebenen K-Werte wurden nach H. Fikentscher, Cellulose-Chemie, Band 13, 58-64 und 71-74 (1932) in wäßriger Lösung bei einer Polymerkonzentration von 1 Gew.-%, einem pH-Wert von 7 und einer Temperatur von 25°C bestimmt. Falls 5 nichts anderes angegeben ist, bedeuten die Angaben in % immer Gewichts-%.

Beispiele

10 Polyvinylamin 1

In einem Kolben, der mit Rührer, Rückflußkühler, Thermometer und Tropftrichter ausgestattet ist, werden 1000 g einer wäßrigen Lösung von Polyvinylformamid mit einem Polymergehalt von 15 16,5 Gew.-% (2321 mmol Vinylformamid-Einheiten) vom K-Wert 87 (M_w ca. 250000) vorgelegt und unter intensivem Rühren auf eine Temperatur von 80°C aufgeheizt. Im Verlauf von 20 Minuten werden 102 g (1275 mmol) 50 %ige wäßrige Natronlauge zugetropft. Danach wird das Reaktionsgemisch noch 5 Stunden bei 80°C gerührt. Nach 20 Abkühlen auf Raumtemperatur wird die Lösung dialytisch von Natriumformiat befreit und destillativ eingeengt. Man erhält 1120 g einer Polymerlösung mit einem Polymergehalt von 11,4 Gew.-%. Das Polymerisat enthält 57 mol-% Vinylamin-Einheiten und 43 mol-% Vinylformamid-Einheiten.

25

Polyvinylamin 2

Wie bei der Herstellung von Polyvinylamin 1 beschrieben, setzt man eine Polyvinylformamidlösung mit einem Polymergehalt von 30 16,5 Gew.-% und einem K-Wert von 87 ein und hydrolysiert das Polymer durch Zugabe von 143 g einer 50 %igen wäßrigen Natronlauge. Man erhält 1050 g einer wäßrigen Polymerlösung mit einem Polymergehalt von 11,0 Gew.-%. Das Polymer besteht aus 76 mol-% Vinylamin-Einheiten und 24 mol-% Vinylformamid-Einheiten.

35

Schutzkolloid 1

600 g der Lösung von Polyvinylamin 1 werden in einem Kolben vorgelegt, auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und auf eine 40 Temperatur von 80°C erwärmt. Dann tropft man 4,4 g Stearylketen in Form einer Schmelze zu. Die Mischung wird anschließend 2 Stunden bei einer Temperatur von 80°C gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine viskose, milchige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 12,1 %.

45

Schutzkolloid 2

600 g der Lösung von Polyvinylamin 1 werden in einem Kolben vorgelegt, auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und auf eine 5 Temperatur von 80°C erhitzt. Anschließend tropft man 8,803 g Stearyldiketen als Schmelze zu und röhrt die Mischung noch 2 Stunden bei 80°C. Danach wird sie auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine viskose, trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 12,7 %.

10

Schutzkolloid 3

600 g der wäßrigen Lösung von Polyvinylamin 2 werden in einem Kolben vorgelegt, auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und auf 15 eine Temperatur von 80°C erwärmt. Man tropft dann 4,90 g Stearyldiketen als Schmelze zu und röhrt die Mischung anschließend noch 2 Stunden bei einer Temperatur von 80°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine viskose, milchige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 11,7 %.

20

Schutzkolloid 4

600 g der Lösung von Polyvinylamin 2 werden in einem Kolben vorgelegt, auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und auf eine 25 Temperatur von 80°C erwärmt. Anschließend fügt man 9,80 g Stearyldiketen als Schmelze tropfenweise zu. Die Mischung wird danach noch 2 Stunden bei 80°C gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine viskose, trübe Lösung mit einem Feststoffgehalt von 12,5 %.

30

Schutzkolloid 5

150 g der wäßrigen Lösung von Polyvinylamin 1 werden in einem Kolben vorgelegt, auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und auf 35 eine Temperatur von 65°C erwärmt. Dann gibt man eine Schmelze von 1,10 g Oleyldiketen tropfenweise zu und erhitzt das Reaktionsgemisch noch 3 Stunden auf eine Temperatur von 65°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine viskose, milchige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 12,1 %.

40

Schutzkolloid 6

150 g der wäßrigen Lösung von Polyvinylamin 1 werden in einem Kolben vorgelegt, auf einen pH-Wert von 9 eingestellt und auf 45 eine Temperatur von 65°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, fügt man 0,95 g Lauryldiketen tropfenweise zu und röhrt die Mischung danach noch 3 Stunden bei einer Temperatur von 65°C. Nach

dem Abkühlen auf Raumtemperatur erhält man eine viskose, milchige Lösung mit einem Feststoffgehalt von 12,0 %.

Herstellung wäßriger Dispersionen von Reaktivleimmitteln

5 (Beispiele 1-9, nachstehend mit Leimungsmittel 1-9 bezeichnet)

Leimungsmittel 1

1320 g einer 2,3 %igen wäßrigen Lösung des Schutzkolloids 1 werden durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,2 eingestellt. Diese Lösung wird dann mit 1,5 g Ligninsulfonat versetzt und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Sobald diese Temperatur erreicht ist, gibt man 180 g Stearylalketen als Schmelze zu und behandelt die Mischung 1 Minute mit einem Ultraturrax. Die anfallende Emulsion wird anschließend zweimal bei 150 bar durch einen Hochdruckhomogenisator geführt und danach abgekühlt.

Leimungsmittel 2

20 1200 g einer 3,8 %igen wäßrigen Lösung des Schutzkolloids 2 werden durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,3 eingestellt. Die Lösung wird dann mit 1,5 g Natriumligninsulfonat versetzt und auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. Man fügt anschließend 300 g Stearylalketen als Schmelze zu und behandelt die Mischung 1 Minute mit einem Ultraturrax. Diese so erhaltene Emulsion wird danach zweimal bei 150 bar durch einen Hochdruckhomogenisator geführt und auf Raumtemperatur abgekühlt.

30 Leimungsmittel 3

1320 g einer 2,3 %igen wäßrigen Lösung des Schutzkolloids 3 werden durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,2 eingestellt. Die Lösung wird auf eine Temperatur von 80°C erwärmt. 35 Nach Zugabe von 180 g Stearylalketen in Form einer Schmelze wird die Mischung 1 Minute mit einem Ultraturrax behandelt. Die dabei entstehende Emulsion wird anschließend zweimal bei 150 bar durch einen Hochdruckhomogenisator geführt und auf Raumtemperatur abgekühlt. Man erhält eine feinteilige stabile wäßrige Dispersion.

40

Leimungsmittel 4

1200 g einer 3,8 %igen wäßrigen Lösung des Schutzkolloids 4 werden durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,2 eingestellt. Man erwärmt die Lösung auf eine Temperatur von 80°C und fügt anschließend 300 g Stearylalketen in Form einer Schmelze zu und homogenisiert die Mischung mit einem Ultraturrax. Die dabei

entstehende Emulsion wird zweimal bei 150 bar durch einen Hochdruckhomogenisator geführt und danach abgekühlt. Man erhält eine feinteilige stabile wäßrige Dispersion.

5 Leimungsmittel 5

1350 g einer 2,3 %igen wäßrigen Lösung des Schutzkolloids 5 werden durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,4 eingestellt. Man erwärmt die Lösung auf eine Temperatur von 80°C und 10 gibt dann 150 g Stearylketen als Schmelze zu und homogenisiert die Mischung 1 Minute mit einem Ultraturrax. Die dabei anfallende Emulsion wird zweimal bei 150 bar durch einen Hochdruckhomogenisator geführt und danach abgekühlt. Man erhält eine feinteilige stabile wäßrige Dispersion.

15

Leimungsmittel 6

1350 g einer 2,3 %igen wäßrigen Lösung des Schutzkolloids 6 werden durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,4 eingestellt. Man erwärmt die Lösung auf eine Temperatur von 80°C und 20 gibt 150 g Stearylketen als Schmelze zu. Die Mischung wird 1 Minute mit Hilfe eines Ultraturrax-Gerätes homogenisiert. Danach wird die Emulsion zweimal bei 150 bar durch einen Hochdruckhomogenisator geführt und abgekühlt. Man erhält eine stabile 25 feinteilige, wäßrige Dispersion.

Leimungsmittel 7

1320 g einer 2,9 %igen wäßrigen Lösung des Schutzkolloids 3 werden durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,2 eingestellt. Die Lösung wird anschließend auf 80°C erwärmt und mit 180 g Stearylketen in Form einer Schmelze versetzt. Die Mischung wird anschließend 1 Minute mit einem Ultraturrax behandelt. Die dabei anfallende Emulsion wird zweimal bei 150 bar 35 durch einen Hochdruckhomogenisator geführt und danach abgekühlt. Man erhält eine stabile, feinteilige Dispersion.

Leimungsmittel 8

40 1425 g einer 2,65 %igen Lösung des Schutzkolloids 2 werden durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,2 eingestellt. Man fügt 75 g eines C₁₆-/C₁₈-Alkenylbernsteinsäureanhydrids zu und behandelt die Mischung zunächst 0,5 Minuten mit einem Ultraturrax und führt sie anschließend zweimal bei 150 bar durch einen Hochdruckhomogenisator. Die so erhältliche feinteilige Dispersion 45 wird sofort auf einen Feststoffgehalt von 0,5 % verdünnt.

Leimungsmittel 9

1425 g einer 2,65 %igen Lösung des Schutzkolloids 4 werden durch Zugabe von Ameisensäure auf einen pH-Wert von 3,2 eingestellt.

5 Man gibt dann 75 g eines C_{16} -/ C_{18} -Alkenylbernsteinsäureanhydrids zu, behandelt die Mischung zunächst 0,5 Minuten mit einem Ultra-turrax-Gerät und homogenisiert sie anschließend zweimal bei 150 bar in einem Hochdruckhomogenisator. Die dabei entstehende feinteilige Dispersion wird sofort auf einen Feststoffgehalt von 10 0,5 % verdünnt.

Tabelle 1

Physikalische Daten der Leimungsmittel 1 bis 7

15

Beispiel Nr. = Leimungs- mittel-Nr.	Feststoff- gehalt	Leimungs- mittel-Konz.	Viskosität nach 30d (in mPas)	Scher- stabilität
20 1	14,1	12	27,0	gut
2 23,1	20	45,1	gut	
3 14,0	12	23,9	gut	
4 23,0	20	37,4	gut	
25 5 12,1	10	18,3	gut	
6 12,1	10	21,0	gut	
7 14,6	12	28,4	gut	

30 Die oben beschriebenen Leimungsmittel 1 bis 9 werden bei der Herstellung von Papier auf ihre Wirksamkeit als Masseleimungsmittel geprüft. Der Cobb-Test wurde nach DIN 53132 und die Tintenschwimmdauer in Minuten nach DIN 53126 bestimmt. Folgende Stoffmodelle wurden verwendet:

35 Stoffmodell I

Man stellt einen Papierstoff mit einer Stoffdichte von 1,0 % aus 100 Teilen Birkensulfatzellstoff und 40 Teilen Kreide her. Der pH-Wert der Stoffsuspension beträgt 7,0, der Mahlgrad 35° SR 40 (Schopper-Riegler). Dem Stoff werden 0,025 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines handelsüblichen, hochmolekularen Polyacrylamids als Retentionsmittel zugesetzt.

Stoffmodell II

Man stellt einen Papierstoff mit einer Stoffkonzentration von 1,0 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, durch Aufschlagen von 5 50 Teilen Zeitungen und 50 Teilen Kartonabfällen her. Der pH-Wert der Stoffsuspension beträgt 7,0. Dem Papierstoff werden 0,025 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, eines handelsüblichen, hochmolekularen Polyacrylamids als Retentionsmittel zugesetzt.

10 Leimungsmittel A

12 %ige wässrige Dispersion von Stearyldiketen, die 2 % eines Schutzkolloids auf Basis eines modifizierten Polyethylenimins (s. Bsp. 4, WO 96/26318) enthält.

15 Die Wirksamkeit der oben beschriebenen Leimungsmittel 1 bis 9 sowie des Leimungsmittels A wird an den oben angegebenen Stoffmodellen getestet. Um die Leimungswirkung bei Verwendung des Stoffmodells I zu prüfen, verwendete man in allen Fällen 0,1 % der 20 Leimungsmittel. Bei der Prüfung der Leimungsmittel 1 bis 9 am Stoffmodell II setzte man jeweils 0,15 %, bezogen auf trockenen Faserstoff, der in Tabelle 3 angegebenen Leimungsmittel ein.

Tabelle 2

25 Leimung auf Stoffmodell I

Beispiel	Leimungsmittel	Cobb [g/m ²]	Tintenschwimm-dauer [Min]
30 10	1	26	60
11	2	24	60
12	3	27	60
13	4	24	60
35 14	5	25	60
15	6	25	60
16	7	26	60
17	8	25	60
40 18	9	26	60
Vergleichs-beispiel 1	A	27	60

Tabelle 3

Leimung auf Stoffmodell II

5	Beispiel	Leimungsmittel	Cobb [g/m ²]	Tintenschwimm-dauer [Min]
10	19	1	30	50
20	20	2	28	55
10	21	3	31	48
15	22	4	28	60
20	23	5	29	56
25	24	6	29	53
25	25	7	30	54
25	26	8	30	51
25	27	9	29	55
20	Vergleichs-beispiel 2	A	58	19

Stoffmodell III

Papierstoff einer Stoffdichte von 1 %, bezogen auf trockenen Faserstoff aus 40 Teilen TMP, 30 Teilen gebleichtem Birkensulfatzellstoff, 30 Teilen gebleichtem Kiefernsulfatzellstoff, 15 Teile Kreide, 0,8 % kaltwasserlöslicher Stärke und 0,02 % hochmolekularem Polyacrylamid, bezogen auf trockenen Faserstoff.

Leimungsmittel B

30 20 %ige wässrige Dispersion von Stearyldiketen, stabilisiert mit 3 % einer handelsüblichen kationischen Stärke.

Eine 20 %ige Stearyldiketendispersion, die nach Beispiel 4 hergestellt wurde, wird im Vergleich zu Leimungsmittel B in steigenden Mengen an Proben von Papierstoffen nach Stoffmodell III geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

Tabelle 4

Sofortleimung auf Stoffmodell III

5	Bsp.	Leimungsmittel [%], bezogen auf trockenen Faserstoff	Cobb [g/m ²] direkt nach Herstellung des Papiers mit		Cobb [g/m ²] 24 h nach Herstellung des Papiers mit	
			Leimungs- mittel 4	Leimungs- mittel B	Leimungs- mittel 4	Leimungs- mittel B
10	28	0,3	61	121	51	95
	29	0,45	44	113	34	46
	30	0,6	35	103	24	29
15	31	0,75	28	103	24	25
	32	0,9	26	98	23	23
	33	1,05	25	90	24	22
	34	1,2	26	73	22	23

20 Bei der Prüfung der Papierblätter direkt nach der Herstellung wurde die Blattfeuchte auf 20 % durch Trocknen bei einer Temperatur von 90°C eingestellt. Bei der Prüfung nach Lagerung wurden die Papierblätter zunächst 10 Minuten bei 90°C getrocknet und anschließend 24 Stunden bei 25°C und 50 % relativer Luftfeuchte klimatisiert.

25

30

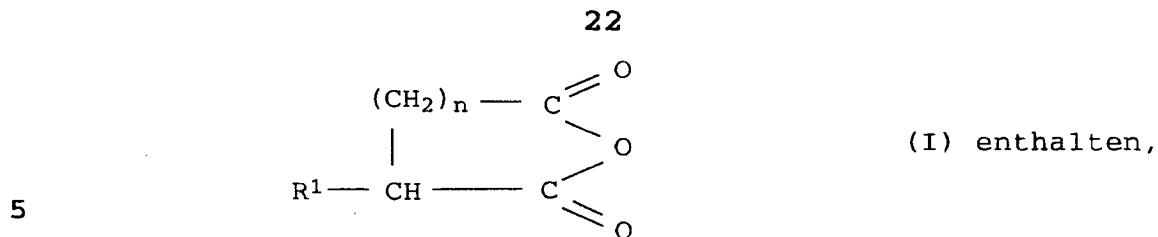
35

40

45

Patentansprüche

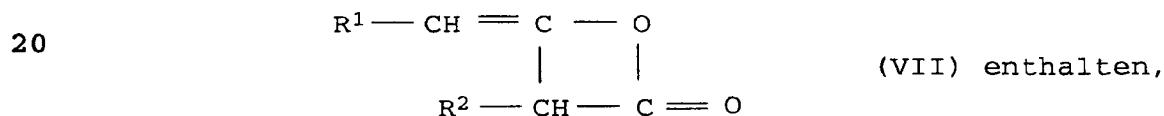
1. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln mit einem
5 Gehalt von 0,1 bis 10 Gew.-% an wasserlöslichen oder wasser-
dispergierbaren polymeren Schutzkolloiden, dadurch gekenn-
zeichnet, daß sie als Schutzkolloide Umsetzungsprodukte ent-
halten, die durch Reaktion von Aminogruppen enthaltenden Po-
lymeren aus der Gruppe der
10
 - Vinylamineinheiten enthaltenden Polymerisate
 - Polyamidoamine
- 15 - mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoamine
mit Diketenen im Gewichtsverhältnis Polymer zu Diketen von
10000 : 1 bis 1 : 3 erhältlich sind.
- 20 2. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach An-
spruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Schutzkolloide
Umsetzungsprodukte enthalten, die durch Reaktion von Amino-
gruppen enthaltenden Polymeren mit Diketenen im Gewichts-
verhältnis 500 : 1 bis 1 : 1 erhältlich sind.
25
3. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach An-
spruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie als Reaktiv-
leimungsmittel Alkyldiketene oder Alkenylbernsteinsäureanhy-
dride enthalten.
30
4. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach einem
der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß sie die
Reaktivleimungsmittel in einer Menge von 6 bis 40 Gew.-% ent-
halten.
35
5. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach einem
der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als
Reaktivleimungsmittel C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene enthalten.
40
6. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach einem
der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß sie als
Reaktivleimungsmittel cyclische Dicarbonsäureanhydride der
Formel
45



in der

10 R¹ = C₅- bis C₂₂-Alkyl, C₅- bis C₂₂-Alkenyl und
n = 1 oder 2 ist.

7. Wäßrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach einem
15 der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie als
Reaktivleimungsmittel C₁₄- bis C₂₂-Alkyldiketene und als
Schutzkolloid Umsetzungsprodukte von Vinylamineinheiten ent-
haltenden Polymerisaten mit Diketenen der Formel



25 in der

$R^1, R^2 = H, C_{1-} \text{ bis } C_{22}\text{-Alkyl, } C_{10-} \text{ bis } C_{22}\text{-Alkenyl, } C_{4-} \text{ bis } C_8\text{-Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl}$ bedeuten.

30 8. Wäßrige Dispersionen von Reaktivkleimungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß sie Umsetzungsprodukte von Polyamidoaminen oder von mit Ethylenimin gepfropften Polyamidoaminen mit Diketenen der Formel VII als Schutzkolloid enthalten.

35 9. Wäßrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach Anspruch
1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß sie Stearyldiketen,
Lauryldiketen, Palmityldiketen, Oleyldiketen, Behenyldiketen
oder deren Gemische als Leimungsmittel und Umsetzungsprodukte
40 von hydrolysierten Polymerisaten von N-Vinylformamid mit
Stearylidiketen, Lauryldiketen, Palmityldiketen, Oleyldiketen,
Behenyldiketen oder deren Gemische als Schutzkolloid enthal-
ten.

10. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß sie zusätzlich 0,001 bis 1,0 Gew.-% mindestens eines anionischen Dispergiermittels enthalten.
5
11. Wässrige Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß man als anionische Dispergiermittel Ligninsulfonsäure, Kondensate aus Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd, sulfonierte Polystyrol, C₁₀-C₂₂-Alkylsulfonsäuren, C₁₀-C₂₂-Alkylschwefelsäuren, Salze und Mischungen der genannten Verbindungen einsetzt.
10
12. Verfahren zur Herstellung der wässrigen Dispersionen nach den Ansprüchen 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktivleimungsmittel in einer wässrigen Mischung mindestens eines Schutzkolloids bei Temperaturen von 20 bis 90°C unter Einwirkung von Scherkräften homogenisiert.
15
13. Verwendung der wässrigen Dispersionen von Reaktivleimungsmitteln nach den Ansprüchen 1 bis 12 als Masseleimungsmittel bei der Herstellung von Papier, Pappe und Karton sowie zur Hydrophobierung von Zellulosefasern.
20

25

30

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No

PCT/EP 98/01032

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C08G73/02 D21H21/16

According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 6 C08G D21H

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 33 16 179 A (BASF AG) 8 November 1984 cited in the application see claims 1,2 ----	1-13
A	POPPET, EMANUEL ET AL: "Über den Mechanismus der Papierleimung mit Alkyldiketenen; Die Retention der Alkyldiketene beeinflussende Faktoren; Wechselbeziehungen zur Wirksamkeit der Papierleimung" CELLUL. CHEM. TECHNOL. (1985), 19(6), 707-18 CODEN: CECTAH; ISSN: 0576-9787, 1985, XP002065071 see the whole document -----	1-13

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

Date of mailing of the international search report

15 June 1998

02/07/1998

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Glanddier, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational Application No
PCT/EP 98/01032

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 3316179	A 08-11-1984	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In **internationales Aktenzeichen**
PCT/EP 98/01032

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G73/02 D21H21/16

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationsymbole)
IPK 6 C08G D21H

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 33 16 179 A (BASF AG) 8.November 1984 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2	1-13
A	POPP, EMANUEL ET AL: "Über den Mechanismus der Papierleimung mit Alkyldiketenen; Die Retention der Alkyldiketene beeinflussende Faktoren; Wechselbeziehungen zur Wirksamkeit der Papierleimung" CELLUL. CHEM. TECHNOL. (1985), 19(6), 707-18 CODEN: CECTAH; ISSN: 0576-9787, 1985, XP002065071 siehe das ganze Dokument	1-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchebericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung,

eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

Absendedatum des internationalen Rechercheberichts

15.Juni 1998

02/07/1998

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Glanddier, A

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHTInternationales Aktenzeichen
PCT/EP 98/01032

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 3316179 A	08-11-1984	KEINE	

